

Warszawa 2019.01.14

Prof. dr hab. inż. Władysław Wieczorek

Wydział Chemiczny

Politechniki Warszawskiej

Ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr Michała Soszko zatytułowanej

„ Właściwości elektrochemiczne stopów platyny z palladem i rutenem oraz ich aktywność katalityczna w reakcji elektro-utleniania metanolu”

Praca doktorska Pana mgra Michała Soszko dotyczy otrzymywania i charakterystyki elektrochemicznej elektrod katalitycznych będących stopami platyny z palladem i rutenem. Elektrody te są charakteryzowane pod kątem ich właściwości katalitycznych a następnie elektrody o wybranych składach testowane w bezpośrednim metanolowym ogniwie paliwowym, w którym badana jest ich zdolność katalitycznego elektro-utleniania metanolu.

W dobie zapotrzebowania na czyste źródła energii i bezemisyjny transport drogowy optymalizacja procesów elektrochemicznej konwersji i akumulacji energii elektrycznej należy do najszybciej rozwijających się zagadnień współczesnej elektrochemii stosowanej. Wśród chemicznych źródeł prądu ogniwa paliwowe należą, obok baterii i superkondensatorów, do najczęściej badanych układów. Badania te ukierunkowane są na optymalizację elektrochemicznego spalania paliwa w utleniaczu z dążeniem do uzyskania maksymalnych gęstości energii i mocy badanych ogniw przy jednoczesnym zwiększeniu czasu ich działania i

redukcji kosztów produkcji i użytkowania. Jest to szczególnie istotne dla ogniw paliwowych działających w temperaturach zbliżonych do temperatury otoczenia, w których w reakcjach elektrodowych wykorzystuje się katalityczne warstwy złożone z metali szlachetnych w tym głównie platyny. Powoduje to istotny wzrost kosztów ogniwa i jest również związane z możliwością zatrucia warstw katalitycznych czynnikami zewnętrznymi, głównie tlenkiem węgla. Dlatego też niezwykle istotne jest poszukiwanie nowych typów katalizatorów lub też optymalizacji już badanych układów związana na ogół ze zmianą składu warstwy katalitycznej.

W tym kontekście praca Pana mgra Michała Soszko znakomicie wpisuje się w nurt badań wiodących zespołów elektrochemicznych zajmujących się elektrokatalizą. Praca ta wykonana została w zespole Pana Profesora Andrzeja Czerwińskiego w Zakładzie Elektrochemii Instytutu Chemii Przemysłowej im. Profesora Ignacego Mościckiego. Pan Prof. Andrzej Czerwiński jest, nie zawaham się tego powiedzieć, ojcem współczesnej polskiej dziedziny chemicznych źródeł prądu. Mając stworzone bardzo dobre warunki realizacji rozprawy doktorskiej o ciekawej i nowatorskiej tematyce doktorant znakomicie je wykorzystał, o czym świadczy materiał badawczy opisany w recenzowanej przeze mnie rozprawie doktorskiej.

Praca doktorska Pana Michała Soszko ma tradycyjny układ i zawiera część poświęconą analizie danych literaturowych, część doświadczalną omawiającą zagadnienia technik eksperymentalnych i preparatyki warstw elektrodowych oraz prezentacje prac własnych doktoranta połączoną z wnikliwą dyskusją wyników.

W części literaturowej doktorant omawia właściwości metali szlachetnych i ich stopów ze szczególnym uwzględnieniem charakterystyki zjawisk elektrochemicznych, jakie mogą zachodzić w badanych układach w określonym zakresie potencjałów. Tę część rozprawy kończy rozdział poświęcony opisowi współczesnych ogniw paliwowych. Doktorant

poprzedza ten rozdział krótkim wstępem historycznym dotyczącym badań nad ogniwami paliwowymi a kończy zaprezentowaniem autorskiej wizji perspektyw rozwoju badań nad tymi układami w najbliższej przyszłości.

Część doświadczalna obejmuje zaprezentowanie zagadnień związanych z preparatyką warstw katalitycznych na wybranych podłożach oraz omówieniem stosowanych technik eksperymentalnych. Na podkreślenie zasługuje tu różnorodność stosowanych technik badawczych od badań elektrochemicznych (woltamperometria cykliczna, chronoamperometria), poprzez badania z wykorzystaniem elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej, po pomiary spektroskopowe z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej, spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX), spektroskopii fotoelektronów z zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS), proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej i emisyjnej spektroskopii atomowej (ESA). Chciałbym w tym miejscu podkreślić, że doktorant umiejętnie posługuje się stosowanymi metodykami badawczymi i potrafi analizować wyniki pochodzące z komplementarnych technik badawczych, co pozwala na wyciągnięcie szeregu interesujących wniosków.

W części poświęconej omówieniu wyników prac własnych można wyróżnić następujące rozdziały opisujące zagadnienia:

- badania elektrodpozycji stopów Pt/Pd/Ru na podłożu Au oraz analizę struktury, morfologii i charakterystyki elektrochemicznej tych układów
- analizę formowania tlenków na powierzchni stopów Pt/Pd/Ru osadzonych na Au
- rozpuszczanie powierzchni stopów Pt/Pd/Ru osadzonych na Au
- wpływ sorpcji wodoru na rozpuszczanie stopów
- badanie właściwości katalitycznych stopów Pt/Pd/Ru osadzonych na włókninie węglowej
- badanie elektrochemicznego utleniania metanolu na elektrodzie zbudowanej ze stopu Pt/Pd/Ru osadzonego na włókninie węglowej

- porównanie właściwości katalitycznych wybranych warstw uzyskanych przez autora z elektrodami komercyjnymi podczas pracy w metanolowym i tlenowo-wodorowym ogniwie paliwowym

Pracę kończą rozdziały stanowiące podsumowanie wyników prac doktoranta połączone ze zwięzłą analizą porównawczą różnych badanych warstw i (oraz) układów komercyjnych.

Praca doktorska Pana Michała Soszko to prawdziwa „kopalnia” wyników niezwykle cennych dla naukowców pracujących w obszarze elektrokatalizy ukierunkowanej na zastosowanie w ogniwach paliwowych. Autor obok szeregu metod elektrochemicznych wykorzystuje w swojej pracy techniki spektroskopowe głównie dotyczące analizy powierzchni. Dokonuje porównania właściwości stopów o różnym składzie osadzanych na dwóch różnych podłożach Au i węglowym. Analizuje wpływ struktury, morfologii, sposobu osadzania stopu na przebieg szeregu procesów zachodzących w różnym zakresie potencjałów. Procesy te cechują się dużym stopniem skomplikowania, stąd też uzyskiwane wyniki są częstokroć niejednoznaczne. Tym większą zasługą doktoranta, że próbuje on przedstawić swoją własną interpretację uzyskanych wyników, choć, co autor zresztą podkreśla, te wyjaśnienia mają często charakter spekulatywny. Najważniejsze osiągnięcia pracy podsumowane są na stronach od 215 do 218 rozprawy. Recenzent zgada się z opinią wyrażoną przez autora i nie widzi potrzeby powtarzania wykazu osiągnięć pracy w recenzji.

Z recenzenckiego obowiązku wspomnę o dość licznych błędach edycyjnych zauważonych przeze mnie w trakcie czytania pracy (liczne literówki, pomyłki w numeracji rysunków), które jednak nie wpływają na moją wysoką jej ocenę. Odniosłem wrażenie pewnej zbytniego pośpiechu doktoranta przy pisaniu rozprawy.

Natomiast pewien niedosyt budzi fakt, iż nie wszystkie badania elektrochemiczne poparte są analizą zmian warstw powierzchniowych opartą na badaniach metodami



spektroskopii powierzchni. Takie zespolenie wyników komplementarnych technik pozwoliłoby, być może, doktorantowi na pełniejszą weryfikację stawianych hipotez. Recenzent przypuszcza, że sytuacja ta wynika z ograniczonego dostępu doktoranta do metodyk spektroskopowych. Tym niemniej ich pełniejsze wykorzystanie w przyszłości uważam za bardzo zasadne.

Mimo, że wyniki badań materiałów elektrodowych w ogniwach paliwowych są jeszcze na bardzo wstępnym etapie i wymagają dalszej optymalizacji to niewątpliwie rokują nadzieję na możliwości praktycznego zastosowania badanych przez doktoranta elektrod w tych urządzeniach elektrochemicznych. Wyniki uzyskane dla ogniw zawierających warstwy katalityczne przygotowane przez doktorant są porównywalne, a czasami nawet lepsze, od uzyskanych dla ogniw zawierających komercyjnie dostępne warstwy katalityczne. Część doświadczalna, jako całość sprawia wrażenie niezwykle solidnej, dojrzałej i przemyślanej metodycznie pracy.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że przedstawiona mi do opinii rozprawa Pana mgr Michała Soszko spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki z dnia 14.03.2003 Dz. U. Nr 65 Poz. 595 z późniejszymi zmianami (tekst ujednolicony) w odniesieniu do wniosków o stopień naukowy doktora i wobec tego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

